

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)
Кафедра электроники твердого тела
Направление «Физика»



АДСОРБЦИЯ КРЕМНИЯ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Бакалаврская работа студента

Вишняковой Алены Александровны

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., проф. Владимиров Г.Г.

Рецензент:

д. ф.-м. н., Митцев М.А.

Санкт-Петербург
2017

Содержание:

| | |
|--|-----------|
| <u>Введение</u> | <u>3</u> |
| <u>1. Структура и свойства двумерных материалов на основе атомов IV группы</u> | <u>5</u> |
| <u>2. Формирование силицена на отдельных гранях монокристаллов</u> | <u>9</u> |
| <u>3.1 Адсорбция кремния на Ag.....</u> | <u>11</u> |
| <u>3.2 Адсорбция кремния на Ir (111).....</u> | <u>15</u> |
| <u>3.3 Адсорбция кремния на Pt (111).....</u> | <u>17</u> |
| <u>3.4 Адсорбция кремния на Au.....</u> | <u>18</u> |
| <u>3.5 Адсорбция кремния на неметаллических подложках.....</u> | <u>21</u> |
| <u>4. Методика эксперимента</u> | <u>25</u> |
| <u>5. Результаты и их обсуждение</u> | <u>29</u> |
| <u>Заключение</u> | <u>37</u> |
| <u>Список литературы</u> | <u>39</u> |

ВВЕДЕНИЕ

Размерность является одним из определяющих параметров материала. Одно и то же химическое соединение может проявлять различные свойства в зависимости от его размерности. В 2004 году группе ученых удалось найти способ получения устойчивой двумерной пленки – графена. Графен – это однослойная двумерная аллотропная модификация углерода с гексагональной кристаллической решёткой. Одним из его главных уникальных свойств является нулевая эффективная масса квазичастиц, обусловленная линейностью дисперсионной зависимости электронных состояний вблизи уровня Ферми [1-4]. Вследствие этого, а также других полезных свойств (2 типа квантового эффекта Холла, высокий модуль Юнга и отличная теплопроводность [5]) графен обладает большим потенциалом применения в качестве элемента будущей наноэлектроники.

Тем не менее, существуют препятствия на пути массового внедрения графена в наноэлектронику. Ключевое из них - это отсутствие запрещенной зоны. Также являются проблемами отсутствие высокоэффективных и экономически выгодных методов синтеза и ограниченность в выборе подложек. В связи с этим, одним из приоритетных направлений является поиск нового, графеноподобного двумерного материала с наличием запрещенной зоны и возможностью получения его в промышленных масштабах.

В качестве наиболее перспективной рассматривают IV-группу графеноподобных двухмерных материалов. Только совсем недавно начали проводить теоретические и экспериментальные исследования силицена и германена - двумерных аллотропов кремния и германия [6]. Прогнозируется, что электронные свойства и структура силицена и германена будут похожи на свойства и структуру графена, включая линейную дисперсионную зависимость, отражающую характер безмассовых Дираковских фермионов [7].

Кремний широко используется в электронных, оптико-электронных и фотоэлектрических устройствах. Силицен, связанный с кремнием в силу своей химической природы, совместим с подобной электроникой. Также можно ожидать, что силицен будет обладать свойствами, полезными для внедрения в различные устройства [8].

Несмотря на интенсивность теоретических исследований электронных и структурных свойств силицена, в настоящее время существует лишь несколько экспериментальных работ, в которых были предприняты попытки его создания. Некоторые из них, преимущественно в которых в качестве подложки использовался металл, были удачные. Однако их количество мало. Поэтому, одной из важнейших задач является поиск методов формирования силицена на других подложках. Этот процесс может быть существенно облегчен, если имеется понимание характера и структуры связей атомов кремния с подложкой. В связи с этим в настоящей работе целью являлось исследование свойств адсорбированного слоя кремния. В качестве подложки была выбрана монокристаллическая поверхность W(110), покрытая монослоем золота. Предполагалось, что это позволит избежать образования силицида.

1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АТОМОВ IV ГРУППЫ

Уже в первых работах было показано, что обладающая уникальными свойствами моноатомная пленка углерода – графен, представляет собой двумерный материал, стабильный как в свободном состоянии, так и на различных поверхностях.

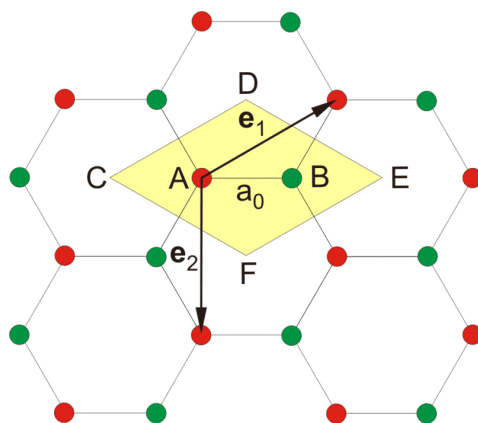


Рис.1 Расположение атомов в кристаллической структуре графена. Выделена элементарная ячейка CDEF, которая содержит два атома A и B, e_1 и e_2 - вектора трансляции. [9]

В графене атомы углерода располагаются в одной плоскости, образуя решетку, состоящую из шестиугольных ячеек - гексагонов. В элементарной ячейке кристалла находятся два атома, обозначенные A и B (рис.1). Каждый из этих атомов при сдвиге на вектора трансляций образует подрешётку из эквивалентных ему атомов, то есть свойства кристалла независимы от точек наблюдения, расположенных в эквивалентных узлах кристалла. Расстояние между ближайшими атомами углерода в шестиугольниках $a_0=0,142$ нм.

Исследования электронной структуры графена показали, что вблизи точек соприкосновения валентной зоны и зоны проводимости (K и K') дисперсионная зависимость для электронов является линейной, таким образом, квазичастицы (электроны и дырки) в графене обладают нулевой эффективной массой. Вследствие линейности спектра поведение квазичастиц

в графене отличается от поведения квазичастиц в обычных металлах и полупроводниках, где закон дисперсии параболический.[9-11]

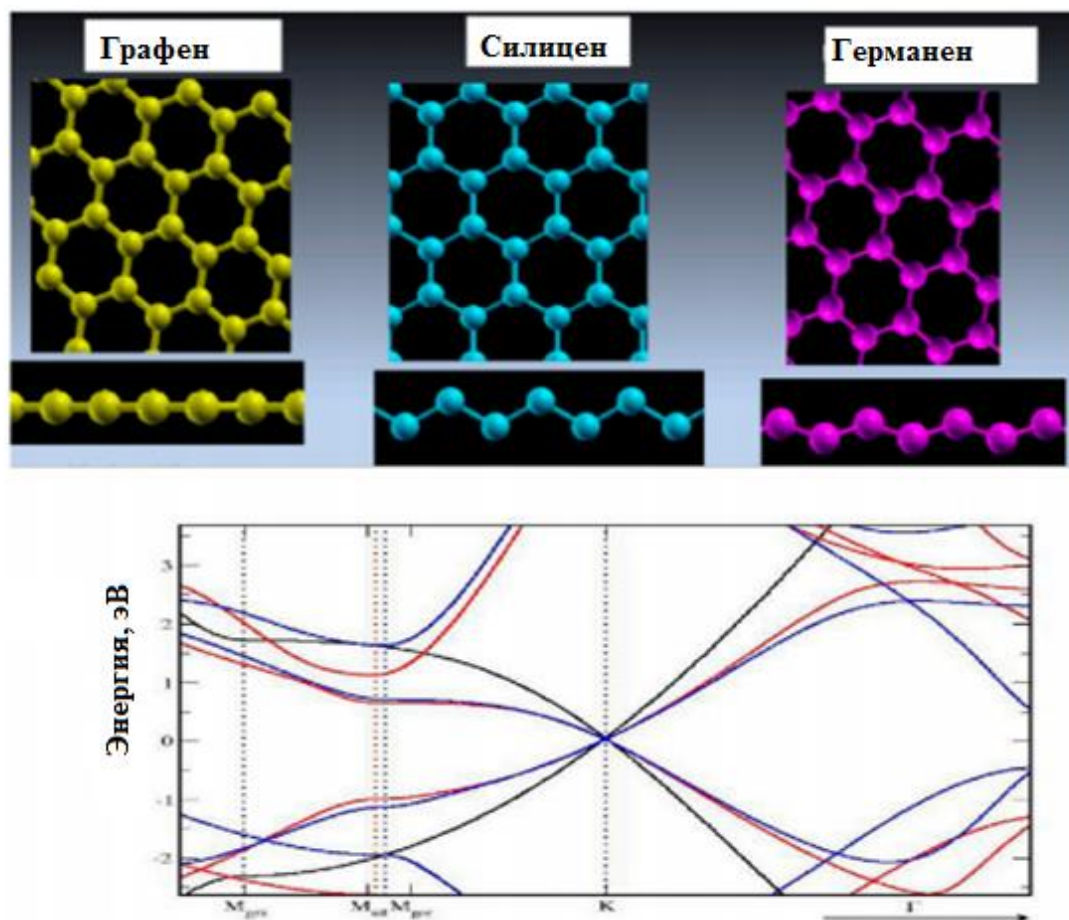


Рис.2 Сверх- атомные модели структур графена, силицена и германена. Снизу - электронная структура графена (черным) силицена (красным) и германена (синим). [12]

По химическим свойствам атомы IV группы – кремний, германий, олово являются аналогами углерода. Теоретические расчеты показывают, что электронная структура двумерных слоев этих является сходной с имеющейся у графена (рис.2, снизу). Также в точке К зоны Бриллюэна имеется линейная зависимость на дисперсионной кривой [12]. Поэтому, в связи с проблемами использования графена, в настоящее время предпринимаются усилия по разработке способов формирования двумерных слоев из этих атомов – силицена, германена, станена. Особое внимание уделяется кремнию. Это обусловлено наличием хорошо разработанной кремниевой технологии и

возможностью простого сопряжения с уже имеющимися элементами различных устройств.

Ожидается, что двумерные слои силицена будут способствовать повышению производительности и уменьшению размеров электронных приборов, основой которых является кремний.

Кристаллическая решетка силицена является гексагональной, подобно таковой у графена. Однако, в отличие от плоской гексагональной решетки графена, сотовые структуры из кремния могут быть стабильными только в изогнутом виде. На рис.2 (сверху) приведены расположения атомов при стабильной конфигурации атомов углерода, кремния и германия [12-14]. Как показывают расчеты приходящейся на 1 атом энергии в зависимости от постоянной решетки (рис.3), плоские (PL) и сильно искривленные (HB) структуры кремния нестабильны, однако слабо изогнутый (LB) силицен является устойчивым с разницей высот $\Delta=0,044\text{нм}$. [15].

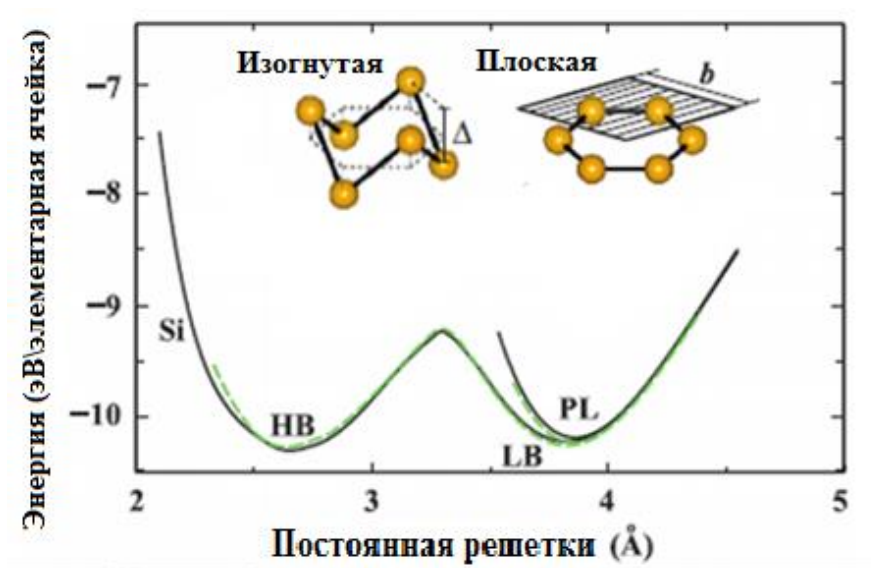


Рис.3 Энергия, рассчитанная для различных расположений атомов в гексагональной решетке двумерного силицена - плоской и изогнутой. HB - high buckled - сильно изогнутый, LB - low buckled – слабо изогнуты, PL- planar -плоская решетка [16]

В случае слабоизогнутой геометрии силицена постоянная решетки (a) и расстояние между атомами и атомами ближайших соседей (d) составляют 0,386 нм и 0,228 нм соответственно [17]. Зонная структура силицена является амбиполярной, и его носители заряда могут вести себя как безмассовые фермионы Дирака в точке К из-за π и π^* - конусов, которые линейно пересекают на уровне Ферми (рис.4).

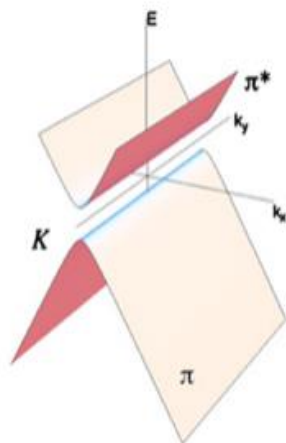


Рис.4 Одномерная проекция π - и π^* - конусов около точки Дирака [16]

Электронные и магнитные свойства силиценовых нанолент зависят от их размера и геометрии [15,18]. Большинство других известных особенностей силицена напоминают графен. Отличием является существование различных конфигураций решетки. Также силицен - полупроводник, чья запрещенная зона зависит от атомной конфигурации: при прямой конструкции зона является прямой, при изогнутой – не прямой.

Из-за его различных свойств и высокой удельной площади поверхности, этот двумерный материал может играть важную роль в различных сферах применения, таких как оптоэлектроника, спинтроника, катализаторы, химические и биологические сенсоры, суперконденсаторы, солнечные и литий-ионные батареи. Графеноподобный силицен имеет большое преимущество в легкой интеграции в существующую схему, потому что кремний в настоящее время является основой электронной промышленности.

2. ФОРМИРОВАНИЕ СИЛИЦЕНА НА ОТДЕЛЬНЫХ ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Поскольку объемный кремний не может иметь структуру подобную графиту, нельзя получить силицен с помощью микромеханического отслаивания от куска объемного материала. Существует другой путь: осаждение кремния на поверхности и формирование слоя, обладающего свойствами силицена. При этом важным требованием к выбору подложки является отсутствие образования силицидов и невысокая энергия связи с атомами подложки. В последнее время был выполнен ряд работ по эпитаксиальному росту кремния на подложках ZrB_2 [19], $Ag(110)$ [20], $Ir(111)$ [21], $Pt(111)$ [22], в которых удалось получить и исследовать упорядоченные структуры кремния. Было показано, что ряд свойств таких пленок близок к ожидаемым у силицена.

Авторы работы [23] провели анализ возможных вариантов подложки, на основании которого может быть сделан выбор наиболее подходящего материала для подложки. На рис.5 приведена периодическая таблица Менделеева, на которой показаны металлы с гранецентрированной (*fcc*) и гексагональной (*hcp*) структурой. Считалось, что предпочтительными для роста силицена являются поверхности (111) ГЦК-металлов и грани (0001) металлов со структурой ГПУ. Гексагональная симметрия этих граней может способствовать формированию ячеистой структуры пленки силицена. Кристаллическая структура элементов указана красным цветом [24]. Элементы в красных рамках образуют силициды [25], что свидетельствует о сильном химическом взаимодействии. Их вряд ли можно использовать для формирования силицена

Также в таблице синим цветом приведена постоянная решетки, выраженная в процентах по отношению к постоянной кремния (использовано значение $a = 0,386$ нм [24]). Видно, что за исключением Ca и Sr, постоянная у металлов меньше, чем у кремния. Это означает, что в отсутствии

реконструкции, решетки силицена и подложки могут быть согласованы только при наличии некоторой деформации слоя. Расчеты показали [26], что при небольшой деформации (до $\pm 4\%$) электронная структура принципиально не изменяется: дисперсия электронных состояний представляет собой конусы, контактирующие в точке Дирака. Кроме того, условия лучшего согласования решеток могут быть обеспечены путем поворота вокруг нормали к поверхности.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be hcp 59 | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg hcp 83 | | | | | | | | | | | Al fcc 74 | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca fcc 102 | Sc hcp 86 | Ti hcp 76 | V | Cr | Mn | Fe | Co hcp 63 | Ni fcc 64 | Cu fcc 66 | Zn hcp 69 | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr fcc 111 | Y hcp 94 | Zr hcp 94 | Nb | Mo | Tc hcp 71 | Ru hcp 70 | Rh fcc 70 | Pd fcc 71 | Ag fcc 78 | Cd hcp 77 | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | | Hf hcp 83 | Ta | W | Re hcp 71 | Os hcp 71 | Ir fcc 70 | Pt fcc 72 | Au fcc 78 | Hg | Tl hcp 90 | Pb fcc 91 | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | La bcc 98 | Ce fcc 94 | Pr bcc 95 | Nd bcc 95 | Pm | Sm | Eu | Gd hcp 94 | Tb hcp 91 | Dy hcp 91 | Ho hcp 95 | Er hcp 92 | Tm hcp 92 | Yb fcc 100 | Lu hcp 97 | | |
| | Ac fcc 97 | Th fcc 93 | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | |

Рис.5 Периодическая таблица Менделеева, в которой красной рамкой выделены силицидообразующие элементы. Указаны кристаллическая структура (красный) и относительная постоянная решетки (синий).

Результаты расчетов показывают, что на поверхностях различных монокристаллов может реализоваться самая разнообразная структура пленок кремния. Так, в случае Са (111), оптимальной является структура слоя кремния $(1 \times 1)19,1R^\circ$, на Ti (0001) - $(1 \times 1)13,8R^\circ$, для Zr (0001) и Cd (0001) — $(3 \times 3)13,9R^\circ$ и на Au (111) - $(2 \times 2)19,1R^\circ$. Атомы кремния стремятся располагаться в высоко симметричных местах, имеющих максимальное значение координационного числа. Вследствие этого, в случае металлов, для которых ожидалось очень слабое взаимодействие, слой кремния приспосабливался к структуре поверхности.

В последнее время был выполнен ряд работ, посвященных попыткам синтеза силицена на металлических подложках.

3.1 АДСОРБЦИЯ КРЕМНИЯ НА Ag

Одними из наиболее успешных были попытки создать силицен на серебре. Атомы кремния, напыленные на Ag(100) при комнатной температуре, упорядоченную структуру не образуют [27]. Однако, при последующем отжиге при 230° С или росте слоя кремния при той же температуре подложки, наблюдаются две упорядоченные поверхностные структуры [28]. Одна из них, структура $p(3 \times 3)$, была получена на стадии роста до одного монослоя кремния. Элементарная ячейка этой структуры содержит один тетрамер кремния, состоящий из двух наклонных кремниевых димеров. СТМ-изображения показали самоорганизацию этих тетрамеров в полосы, ориентированные вдоль $[110]$ или $[-110]$ направлений (рис.6, слева). После покрытия серебра количеством кремния более одного монослоя, СТМ топография показала сосуществование двух структур - предыдущей $p(3 \times 3)$ вместе с новой $p(7 \times 4)$ структурой из двух соединенных цепей из правильных шестиугольников, ориентированных вдоль $[110]$ или $[-110]$ направлений (рис.6, справа).

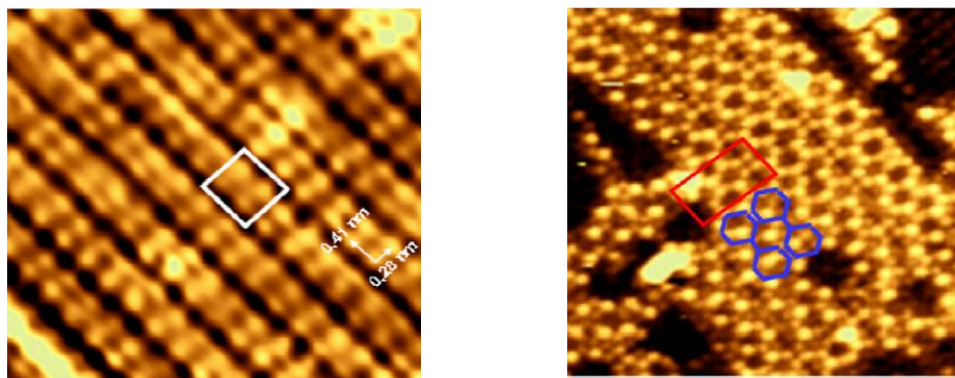


Рис.6 СТМ изображения кремния на Ag(100): слева - количество кремния не превышает 1 монослой; справа - количество кремния более одного монослоя.

Осаждение кремния на другую грань - Ag(110) при комнатной температуре приводит к образованию одномерных кремниевых структур. СТМ изображение показывает отдельные наноленты с шириной 1,6 нм,

ориентированные вдоль направления $[-110]$ (рис.7а) [29]. СТМ-изображение с большим разрешением (рис.7b) показывает, что наноленты имеют внутреннюю структуру, состоящую из шестиатомных блоков, выровненных вдоль нанопроводов. Полученные наноленты ассиметричны по высоте, как это видно из профиля, приведенного на рис.7с.

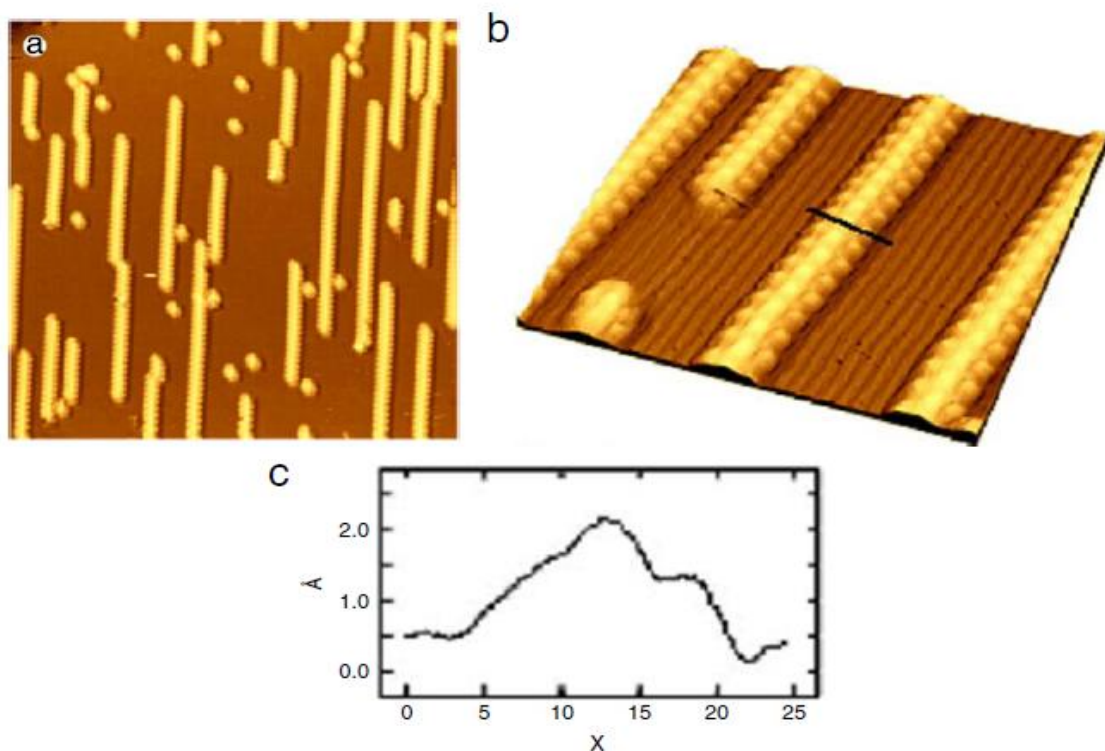


Рис.7 СТМ изображения (а) нанолент на серебре (110); (b) структура нанолент в более крупном масштабе; (с) профиль, вдоль черной линии на (б).

Структура кремния на $\text{Ag}(110)$ улучшается тем же путем, что и в случае кремния на $\text{Ag}(100)$ – путем увеличения температуры подложки. При комнатной температуре длина нанопроводов очень различна — от 1,5 до 30 нм. При повышении температуры подложки до 230С кремниевые наноленты сохраняют свою ширину, удлиняясь до 100 нм. По СТМ-изображению, полученному в крупном масштабе, можно различить кремниевые гексагоны (рис.8, слева). С помощью СТМ было изучено влияние адсорбции кислорода на окисление кремниевых нанолент. Оказалось, что окисление начинается с концов ленты, а затем распространяется вдоль $[-110]$ направления (рис.8,

справа), что может быть объяснено свободными связями, имеющимися у концевых атомов.

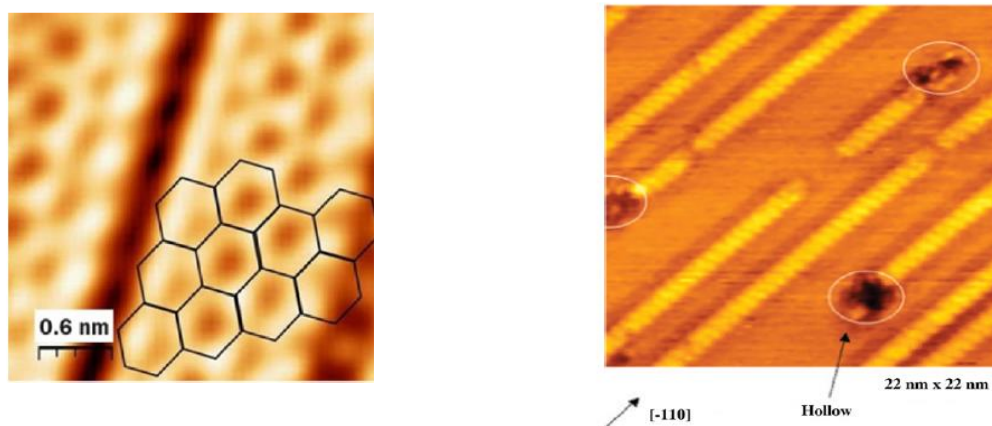


Рис.8 Слева - СТМ-изображение кремния на Ag(110), справа — после окисления.

Исследования системы Si/Ag(110) методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) указывают на металлический характер силиценовых нанолент. Об этом свидетельствует увеличение плотности состояний на уровне Ферми по сравнению с поверхностью чистого серебра (рис.9, слева).

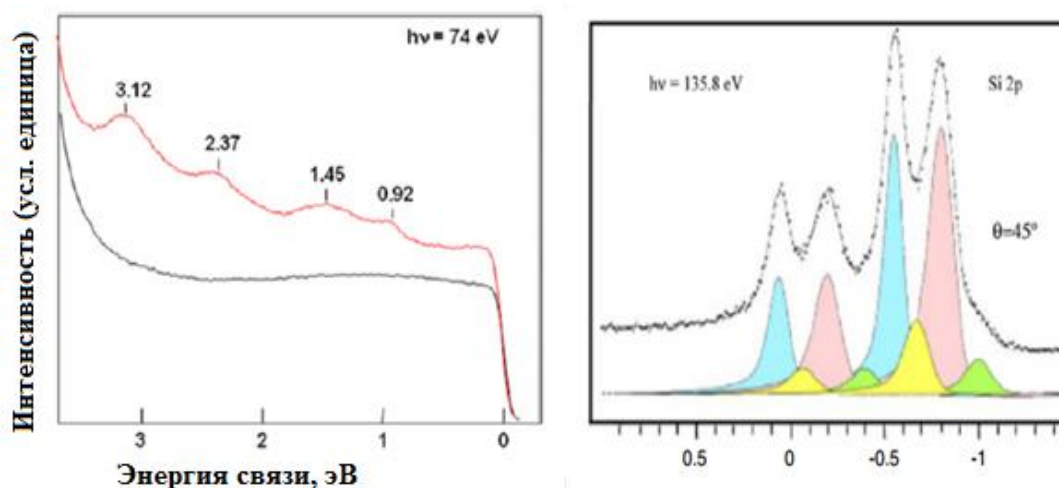


Рис.9 Слева - спектры фотоэлектронов из валентной зоны (черное - чистое серебро, красное - после напыления кремния); справа – фотоэмиссия с уровня Si 2p.

Энергетическая структура внутреннего уровня Si2p была исследована методом фотоэмиссии в рентгеновской области спектра (РФЭС). Полученный спектр, который приведен на рис.9 (справа), содержит два дублета,

расщепленных вследствие спин-орбитального взаимодействия. Такое поведение указывает на наличие двух больших групп атомов, находящихся в различающихся химических состояниях. Одна из них может быть связана с атомами, находящимися в центральной части нанолента, другая - с краевыми атомами. Этот результат можно рассматривать как подтверждение обнаруженной методами СТМ упорядоченной структуры.

Более обнадеживающие результаты были получены при адсорбции кремния на грань (111) серебра. Осаждение одного монослоя кремния на Ag(111) (рис.10а) приводит к образованию непрерывного, почти без дефектов двумерного слоя силицена со структурой $a(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})30R^\circ$ (рис.10б) [30]. Профиль показывает изгиб связей Si-Si с разницей высоты 0.02нм (рис.10с).

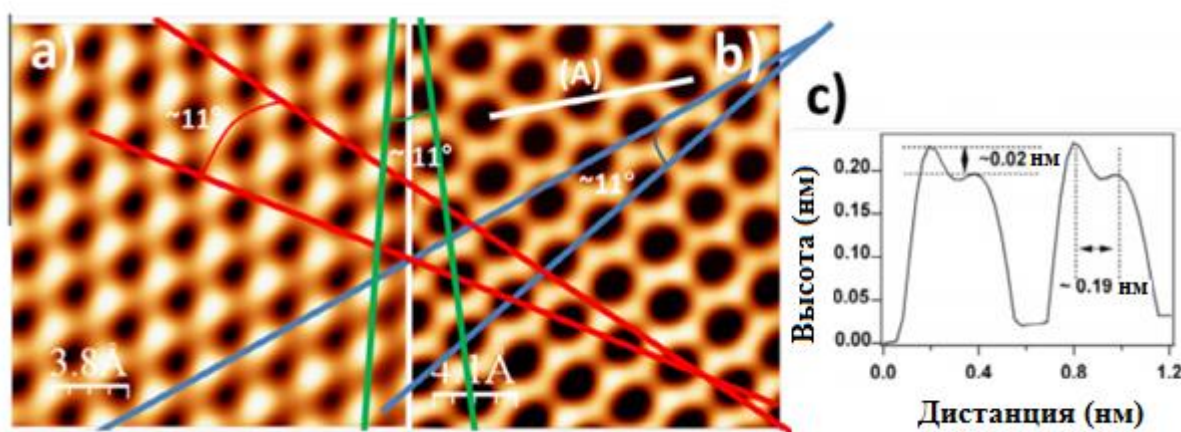


Рис.10 (а) СТМ-изображение чистой поверхности Ag(111); (б) после осаждения кремния; (с) профиль вдоль линии (А).

Кроме того, при повышении температуры подложки происходит перестройка структуры пленки - возникают участки со структурами (4×4) и $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})13,19R^\circ$. Они соответствуют различным ориентациям кремниевого слоя по отношению к подложке. Электронная структура кремниевого слоя на этой грани существенно отличается от предыдущих случаев. Вследствие гибридизации электронных состояний кремния и серебра в зонной структуре силицена на Ag(111) отсутствует конус Дирака.

3.2 АДСОРБЦИЯ КРЕМНИЯ НА Ir (111)

Несмотря на то, что иридий относится к числу силицидообразующих металлов (рис.5), довольно подробно исследовалась адсорбция атомов кремния на грани (111). При адсорбции кремния и последующего отжига при 400°C , образуется хорошо упорядоченная структура ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) [21]. Картина расположения рефлексов, получаемая при дифракции медленных электронов (ДМЭ) и приведенная на рис.11 (а,б), имеет достаточно сложный характер. Видны четкие гексагонально расположенные рефлексы иридия, окруженные рефлексами от упорядоченного слоя кремния. Их расположение указывает на наличие больших областей, занятых по-разному ориентированными решетками со структурой ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$). Соответствующие углы между направлением Ir [110] и направлением высокой симметрии ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) составляют $40,9^{\circ}$ и $19,1^{\circ}$, соответственно. СТМ изображения, полученные в различных местах на одном и том же образце, согласуются с двумя структурами, проявляющимися в ДМЭ картине (рис.11 с,d). Периодичность профиля в СТМ изображении (рис.11 е) составляет 0,72 нм, что соответствует $\sqrt{7}$ постоянной Ir (111) решетки (0,271 нм). Это несколько больше, чем должно быть в случае силицена (около 0,06 нм). Это указывает на то, что кристаллическая решетка адсорбированного на Ir (111) кремния несколько деформирована по сравнению с силиценом.

Полученные результаты позволили предложить модель расположения атомов кремния в элементарной ячейке, представленную на рис.11 (f). Из нее следует, что атомы кремния находятся в различных положениях относительно атомов подложки иридия. В элементарной ячейке размещается шесть атомов кремния: один находится в положении «сверху», еще два в углублениях типа *гпу* и типа *гцк*, остающиеся три - в промежутках между атомами.

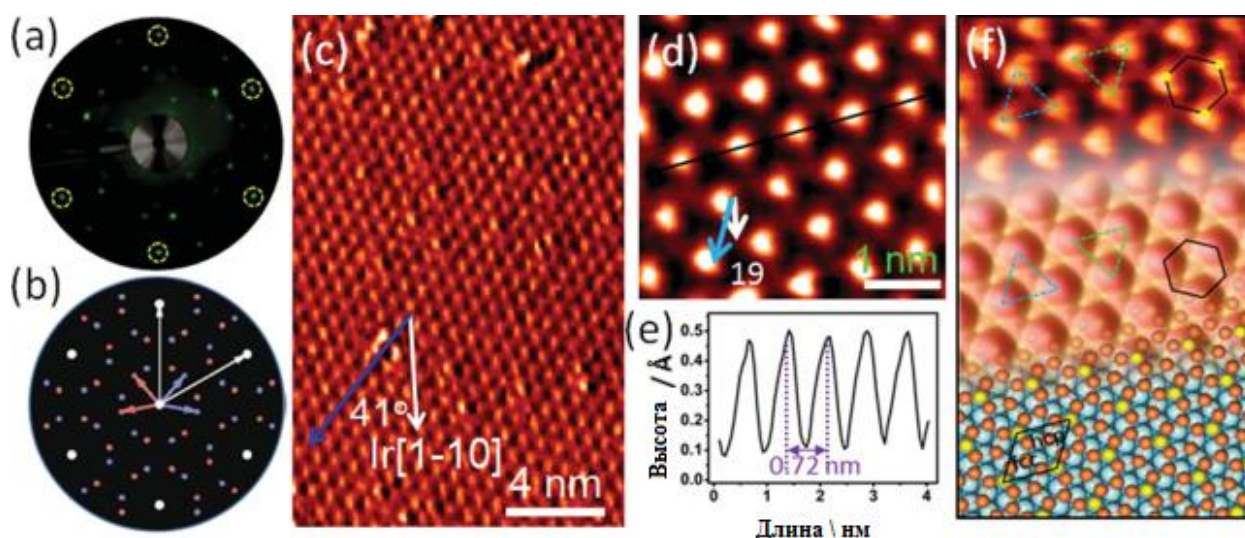


Рис.11 Атомная структура слоя кремния на Ir (111): (a) ДМЭ-картина чистой поверхности иридия. Рефлексы, расположенные гексагонально, выделены желтым пунктиром; (b) ДМЭ-картина после нанесения кремния. Белые рефлексы соответствуют решетке иридия, сиреневые и розовые — пленке кремния со структурой $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ $19,1^\circ$ и $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ $40,9^\circ$ соответственно. СТМ-изображения: (c) угол между силиценовой ячейкой и направлением Ir [1-10] 41° ; (d) угол между ячейкой и направлением Ir [110] 19° ; (e) профиль СТМ-изображения вдоль черной линии на (d); (f) верхняя часть — СТМ-изображение, где различные области элементарной ячейки отмечены треугольниками. Три соседних выступа образуют гексагон. Нижняя часть - предложенная модель, желтые атомы кремния находятся в плоскости изображения, оранжевые-в глубине. Элементарная ячейка в $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ структуре обозначается ромбом.

Можно полагать, что атомы кремния связаны друг с другом ковалентной связью, в то время как связь между атомами кремния и иридия имеет ионный характер. К сожалению, данных по электронной структуре недостаточно для того, чтобы можно было судить о влиянии подложки на свойства пленки адсорбата и, соответственно, насколько они близки к свойствам силицена.

3.3 АДСОРБЦИЯ КРЕМНИЯ НА Pt (111)

Одной из наименее изученных подложек на данный момент является платина. Ранние исследования адсорбции кремния на Pt(111) обнаружили сформировавшийся слой силицидов [31, 32]. Тем не менее, точная атомная структура не определена. СТМ-изображение показывает хорошо упорядоченную гексагональную структуру (рис.12а) [33]. Отображаемая область содержит два домена, имеющих структуру $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ и повернутых друг относительно друга на $\sim 13^\circ$. Быстрое преобразование Фурье СТМ изображения (рис.12b) демонстрирует четкие рефлекссы, соответствующие обоим доменам, что хорошо согласуется с полученной картиной ДМЭ (рис.12c). О наличии сильной связи между атомами платины и кремния свидетельствуют результаты исследования энергетического положения уровня Si2p (рис.12d). Спектр указывает на наличие двух спин-орбитальных дублетов, один из которых может быть связан со связью атомов кремния друг с другом, а второй – со связью между атомами платины и кремния. Приблизительное равенство интенсивностей дублетов указывает на значительное влияние подложки на свойства формирующейся при адсорбции системы.

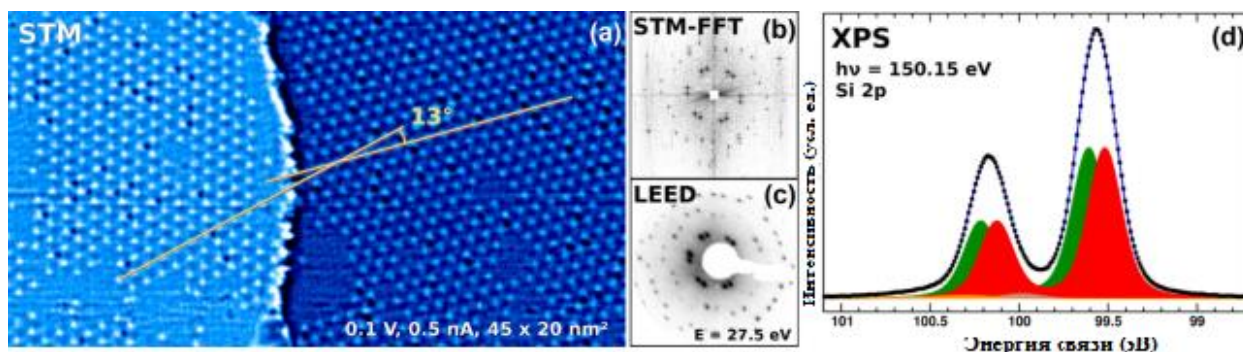


Рис.12 (а) СТМ-изображение (b) Быстрое преобразование Фурье СТМ изображения (c) ДМЭ-изображение, полученное при 27,5 эВ (d) уровень Si 2p, полученный с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии. [33]

3.4 АДСОРБЦИЯ КРЕМНИЯ НА Au

Перспективной подложкой для образования силицена является золото. Во-первых, золото не относится к силицидообразующим металлам, как следует из таблицы, приведенной на рис.5, и ожидается, что связь атомов кремния с подложкой не столь существенно окажет влияние на характеристики адсорбированного слоя. Во-вторых, золото имеет такие же размеры элементарной ячейки, что и серебро (0,409 нм). Поэтому, учитывая обнадеживающие результаты, полученные при попытках формирования силицена на серебре, можно рассчитывать на положительные результаты и в этом случае.

Такого рода исследования были проведены в ряде работ [34, 35]. После осаждения кремния количеством 0,2 монослоя на подложку Au (110), находящуюся при 400°C, на ДМЭ изображении (рис.13a) наблюдалась сложная структура с большим количеством разрозненных рефлексов. На СТМ изображении (рис.13b,c), полученном в процессе образования этой поверхности, показана структура, состоящая из двух доменов, ячейки которых повернуты относительно [110] направления. При 400° С возможен обмен местами между адсорбированным атомом кремния и атомом золота так, что атом золота «всплывает» на поверхность. Наилучшее согласие смоделированного СТМ изображения с экспериментальным достигается при предположении, что в состав элементарной ячейки входят 8 адатомов кремния и 4 адатома золота поверх кремния (рис.13d) .

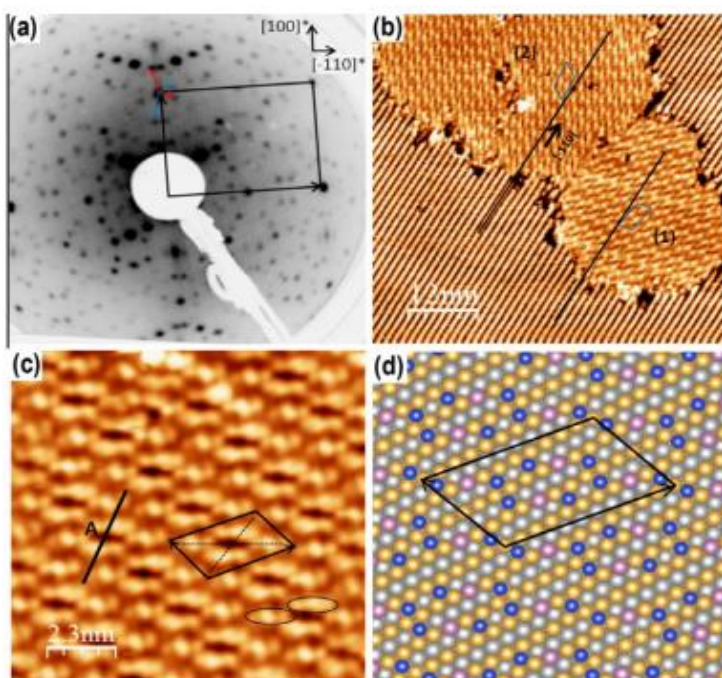


Рис.13 (а) ДМЭ изображение при покрытии подложки золота кремния количеством 0,2 монослоя. (b) СТМ изображение при наличии около 0,1 монослоя кремния (с) Увеличенное СТМ изображение. (d) Смоделированное СТМ-изображение. Атомы золота первого слоя - золотые, второго слоя — серые. Атомы кремния — голубые. Атомы золота, расположенные поверх атомов кремния — розовые. [35]

После увеличения количества кремния на поверхности Au (110) изображение ДМЭ изменилось (рис.14а): появились рефлексы, расположенные вдоль линий с направлением $[001]^*$. На СТМ изображении (рис.14 b) видна сеть лент, выровненных параллельно направлению $[110]$. Более детальное СТМ изображение (рис.14с) показывает сложную внутреннюю структуру. Каждая нанолента имеет ширину, равную 1,6 нм, что соответствует 4 постоянным решетки золота.

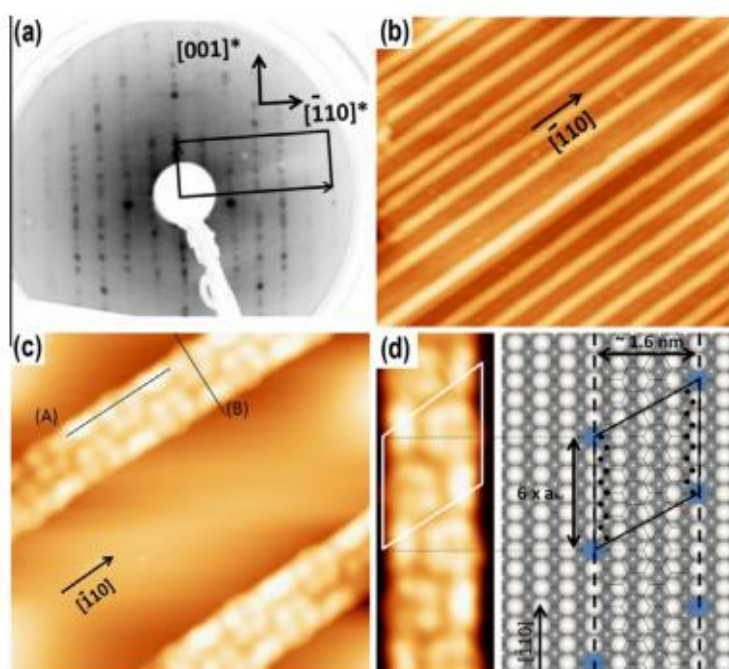


Рис.14 (а) ДМЭ изображение при покрытии Au(110) кремния количеством более 0,2 монослоя; (b) СТМ изображение, количество кремния более 0,2 монослоя; (с) СТМ изображение, полученное в более крупном масштабе; (d) смоделированное СТМ-изображение. [34]

Исследования электронной структуры внутренних уровней указывает на наличие существенного взаимодействия атомов подложки со слоем кремния. Спектр Au-4f имеет две компоненты — объемная (B) и поверхностная (S) (рис.15, слева). При напылении кремния поверхностная составляющая сдвигается, а объемная остается на месте. Спектры Si 2p также имеют две компоненты, указывающие на присутствие двух групп атомов кремния (рис.15, справа) [34]. Это могут быть краевые и центральные атомы в ленте. Полученная информации позволила разработать модель структуры наноленты, состоящей из гексагональной кремниевой решетки (рис.14 d) с постоянной решетки 0,346 нм.

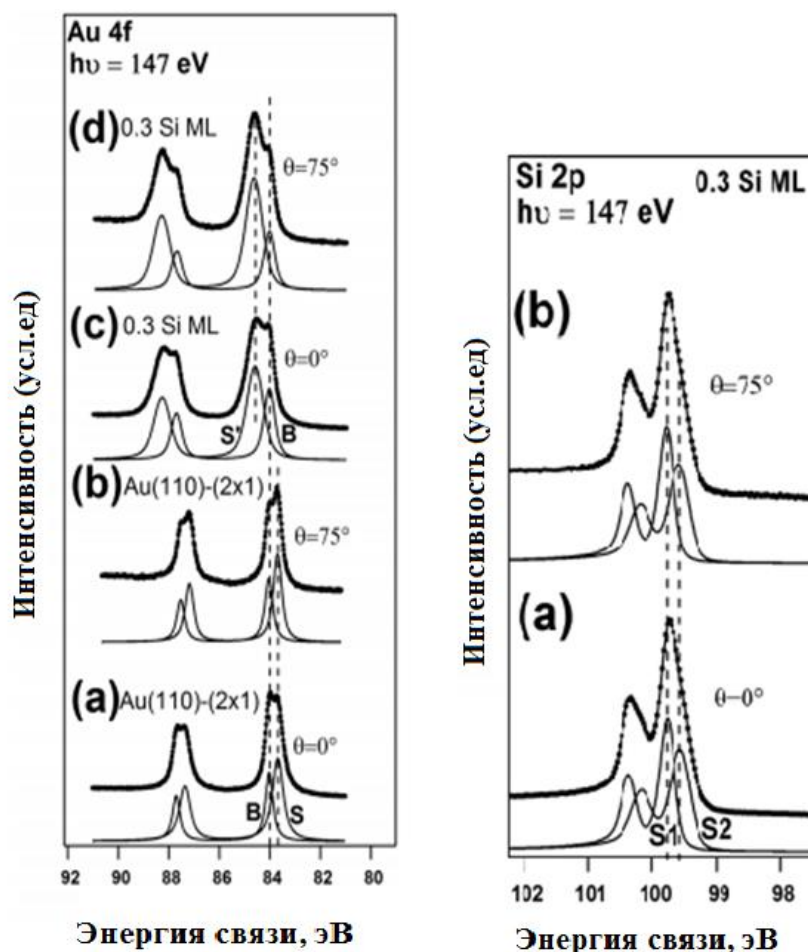


Рис.15 слева: (a) и (b) спектр уровня Au 4f чистого Au (110)-(2 x 1); (c) и (d) после осаждения 0,3 Si МС. Спектры (a) и (c) записаны при регистрации выходящих электронов по нормали к поверхности, в то время как спектры (b) и (d) регистрируются под углом 75°. справа — спектр уровня Si 2p (a) по нормали; (b) под углом 75°.[34]

3.5 АДсорбция кремния на неметаллических подложках

Наибольший интерес представляют попытки формирования силицена на неметаллических непроводящих подложках. Первым из двух неметаллических кристаллических материалов, на которых был выращен силицен, является диборид циркония. Тонкие пленки ZrB_2 (0001) создавались путем эпитаксии на подложке Si (111) [36]. На рис.16 (а, б) приведены детальные СТМ изображения атомной структуры, образующейся после адсорбции кремния на дибориде циркония. Наблюдается сплошной слой кремния, состоящий из кремниевых нанолент шириной 10 нм. Этот слой имеет структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30$.

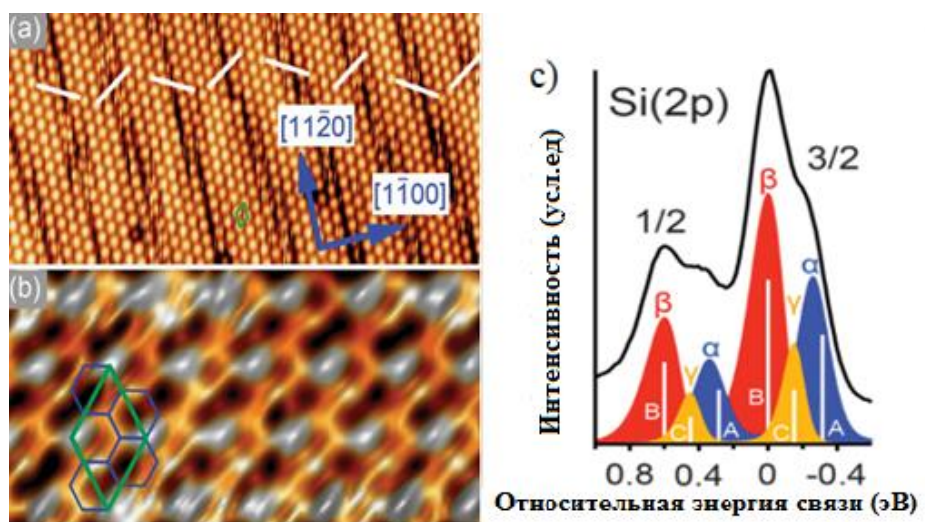


Рис.16 СТМ изображения поверхности (а) $20 \times 9,5 \text{ нм}^2$; (б) $4,2 \times 2 \text{ нм}^2$; (с) уровень Si 2p, где три составляющие компоненты обозначены α , β , γ .

Уровень Si 2p (рис.16 с) состоит из трех компонент, из чего следует, что 6 атомов кремния в элементарной решетке силицена находятся в трех различных положениях относительно атомов циркония. Атомы кремния, находящиеся в положении «сверху» над атомами Zr, демонстрируют самый сильный sp_2 характер (β). Кроме того, имеются атомы, находящиеся в частично отрицательно заряженном состоянии (α и γ).

В случае адсорбции атомов кремния на изоляторе сильной связи между слоем кремния и подложкой не прогнозируется, в отличие от случая

металлической поверхности. Это позволяет рассчитывать на сохранение уникальных свойств силицена.

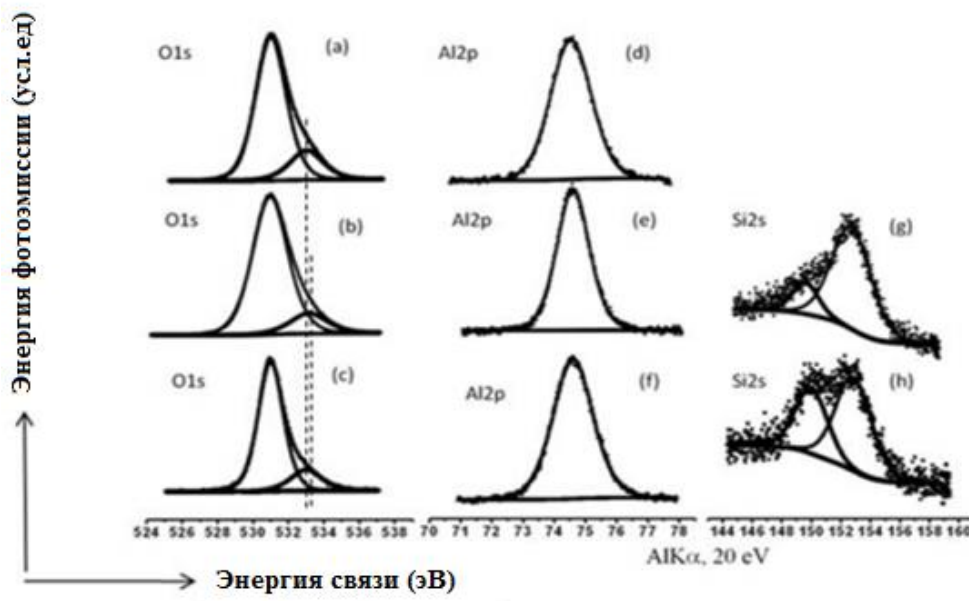


Рис.17 (a-c) уровни O1s, (d-f) Al2p; (g,h) Si2s, полученные с помощью РФЭС. a,d - чистая поверхность; b,e,g - монослой кремния на подложке LaAlO₃(111) при температуре 300°C; c,f,h - монослой кремния на подложке LaAlO₃(111) при температуре 500°C [39] .

Одним из перспективных материалов для использования в качестве подложки является LaAlO₃ (ЛАО). Этот оксид является кристаллическим, имеет высокую диэлектрическую проницаемость и является термодинамически стабильным по отношению к кремнию [37]. При адсорбции на LaAlO₃(100) кремний растет в виде кристаллических наностроек [38]. РФЭС спектры уровней O1s и Al2p, полученные при разных температурах подложки (рис.17), указывают на то, что кристаллическая структура ЛАО не изменяется. Основные уровни Si2s представляют собой два пика, один из которых изменяется как функция от температуры подложки в процессе роста. Наибольший пик при 153,2 эВ не зависит от температуры и соответствует образованию SiO связей. Менее интенсивный пик при 150,5 эВ, соответствующий связи Si-Si, увеличивается при повышении температуры, что свидетельствует об уплотнении слоя кремния при 500 °С.

Как следует из приведенного выше краткого рассмотрения имеющихся экспериментальных результатов, успехи по разработке методов формирования силицена весьма ограничены. К тому же основная информация относится к изучению атомной структуры. Явно недостаточно исследована электронная структура адсорбированных слоев и характер возникающих химических связей. В связи с этим представлялось целесообразным расширить круг исследованных систем.

Создание силицена на других подложках и последующее его изучение является очень важным для увеличения области применения в современной нанoeлектронике.

Выбор системы Au/W(110) определялся тем, что она является хорошо упорядоченной и подробно исследованной [40-42]. Ожидалось, что наличие промежуточного монослоя (МС) золота между вольфрамом и кремнием уменьшит вероятность образования силицида вольфрама и в то же самое время будет обеспечивать условия для миграции атомов кремния по поверхности золота, приводя к образованию упорядоченной структуры на основе кремния.

4. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились в ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета на научно-исследовательской платформе Нанолаб (рис.18), состоящей из двух модулей: аналитический модуль зондовой микроскопии и аналитический модуль фотоэлектронной спектроскопии. В работе непосредственно использовался аналитический модуль фотоэлектронной спектроскопии, состоящий из 2 сверхвысоковакуумных (давление $<1-2 \cdot 10^{-10}$ мбар) камер (рис.19) [43].

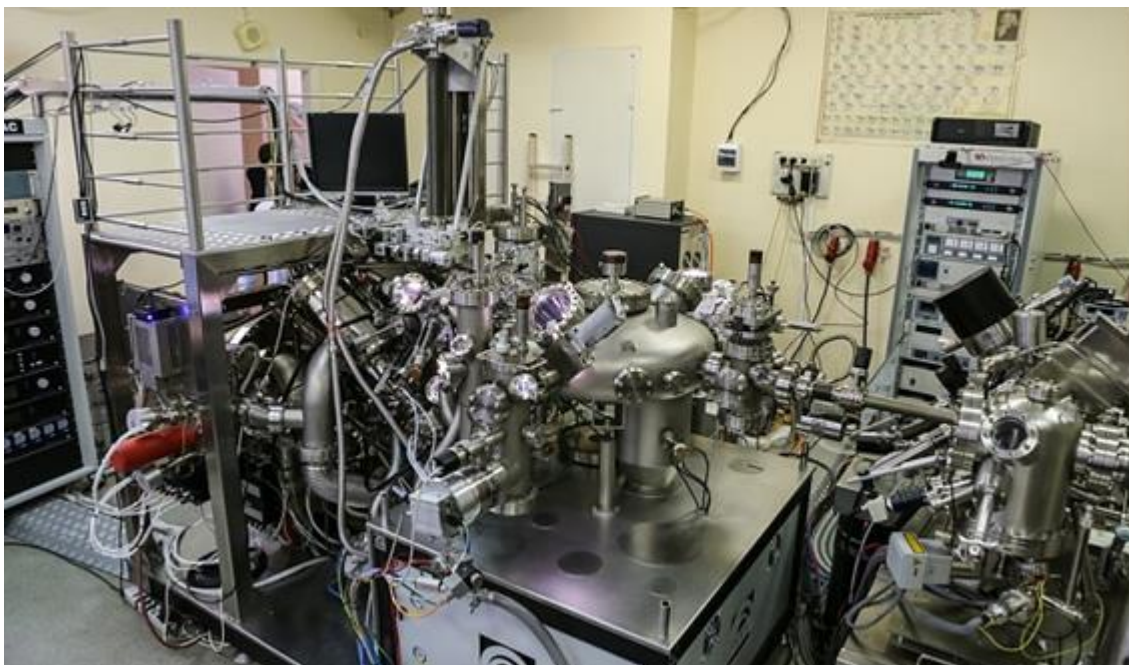


Рис.18 Научно-исследовательская платформа Нанолаб.

Одна предназначена для подготовки образцов. Она укомплектована оборудованием для формирования тонких пленок методами физического и химического газофазного осаждения и для ионного профилирования образцов, а также станцией нагрева образца до температуры 2000°C для получения атомной чистоты поверхности монокристаллов тугоплавких металлов. Камера, предназначенная для исследований, оборудована дифрактометром медленных электронов OCI BDL800IR с оптикой для Оже-электронной спектроскопии. Аналитическая камера снабжена

полусферическим энергоанализатором VG Scienta R4000 с высоким энергетическим (<1.8 мэВ) и угловым ($<0.1^\circ$) разрешением, 3D-спиновым детектором Мотта, 6-осевым манипулятором с возможностью охлаждения образца до 30К при помощи жидкого гелия, узкополосным высокоинтенсивным источником ультрафиолетового излучения и монохроматизированным рентгеновским источником с алюминиевым антикатодом.

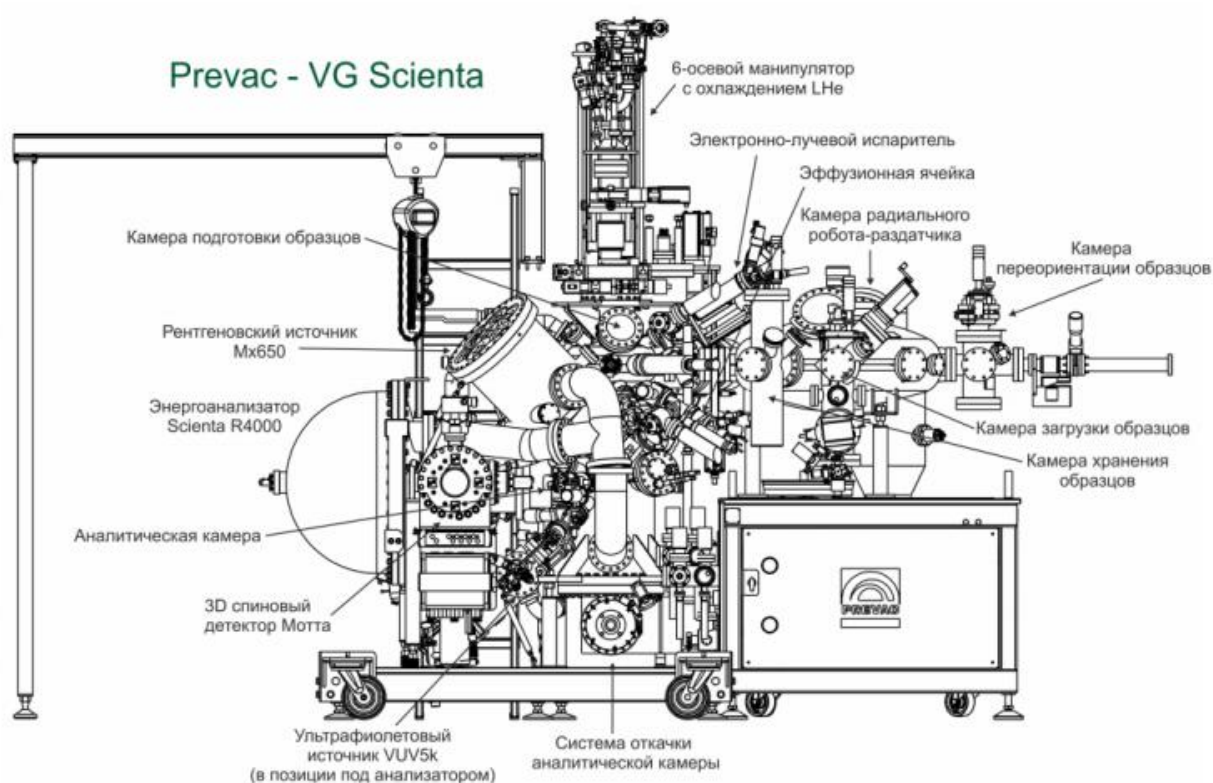


Рис.19 Схематическое изображение аналитического модуля фотоэлектронной спектроскопии.

Исследуемый образец представлял собой тонкий слой кремния на подложке из монокристалла вольфрама с напыленным монослоем атомов золота. Первый этап работы заключался в очистке поверхности вольфрама. Монокристалл W(110) подвергался 20-минутному прогреву при температуре 1250°C в атмосфере кислорода с парциальным давлением $\text{O}_2 \sim 5 \cdot 10^{-8}$ mbar. После производился 20-секундный отжиг в сверхвысоком вакууме при

температуре 1650 – 1800°C. Затем процедуры повторялись до тех пор, пока анализ методом дифракции медленных электронов не показывал четкую картину (рис.20).

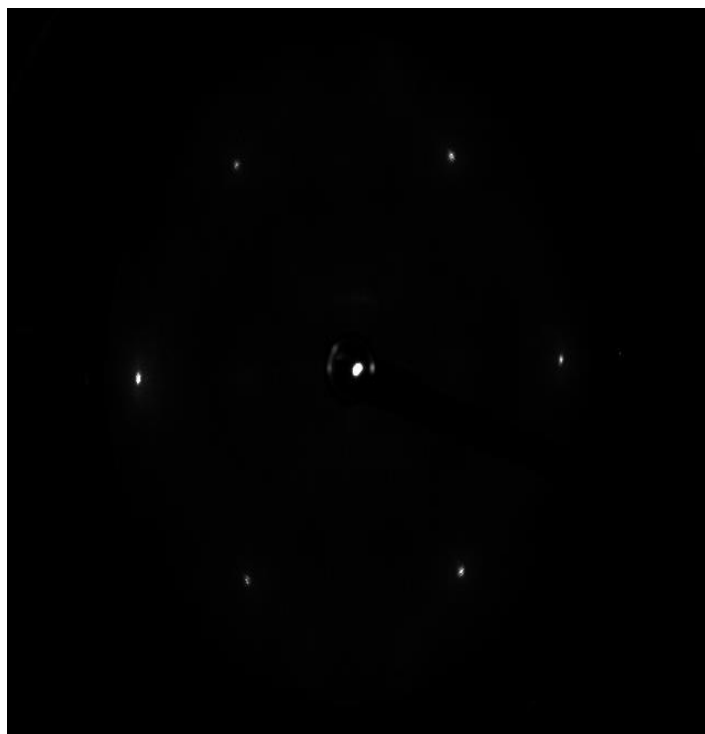


Рис.20 ДМЭ картина вольфрама, подтверждающая его четкую структуру. Энергия первичных электронов $E_p = 65$ эВ.

Вторым этапом было создание золотой прослойки на вольфраме. Атомы золота напыляли на подложку вольфрама при комнатной температуре. Для упорядочения атомной структуры и устранения дефектов полученную систему прогревали в течение 20 минут при температуре 300°C. Третьим этапом создания образца было осаждение атомов кремния на подложку Au/W(110). Кремний напылялся при комнатной температуре с последующим 20-минутным прогревом при температуре 350°C для формирования упорядоченной структуры. Толщина золотой прослойки на образце составляла 0.23 нм (~1 МС), а кремниевого слоя 0.27 нм (~2 МС). Толщины слоев определялись скоростью напыления (~ 0.1 нм/мин), оцениваемой по кварцевым микровесам. Помимо скорости напыления толщина слоя золота контролировалась за счет формирования характерного для монослоя

квантового электронного состояния (КЭС) в валентной зоне. Напыление пленок производилось методом твердофазной эпитаксии. В основе метода лежит осаждение в виде пучка испаренного вещества на кристаллическую подложку, где благодаря сверхвысокому вакууму атомы вещества распространяются практически по прямой, не испытывая соударения с молекулами газа. Для получения золотой пленки проволоку из этого металла подвешивали над образцом и нагревали при помощи тока. На конце проволоки образовывалась капля, которая, испаряясь, осаждалась на подложку из вольфрама. Для получения кремниевой пленки кремниевая пластинка помещалась в зажимах из тантала (такой металл выбран вследствие хорошей проводимости контактов) и нагревалась током.

Следующим шагом эксперимента было исследование полученной структуры и ее свойств. Электронная структура измерялась методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС). Метод фотоэлектронной спектроскопии основан на явлении фотоэффекта: электрон в заполненном состоянии оптически возбуждается фотоном в незаполненное состояние (рис.21). РФЭС, в которой используется рентгеновское излучение с энергией квантов в диапазоне 100 эВ – 10 кэВ, зондирует глубокие остовные уровни, что позволяет получить количественную информацию об элементном и химическом составе приповерхностной области образцов. ФЭСУР, с энергией фотонов ультрафиолетового спектрального диапазона 10 – 50 эВ, используется для изучения валентной зоны и зоны проводимости. В настоящей работе в качестве источника использовалась ультрафиолетовая газоразрядная лампа с монохроматором (He II, энергия фотонов 40.8 эВ) и рентгеновская трубка с алюминиевым антикатодом и монохроматором (энергия квантов 1486.6 эВ)

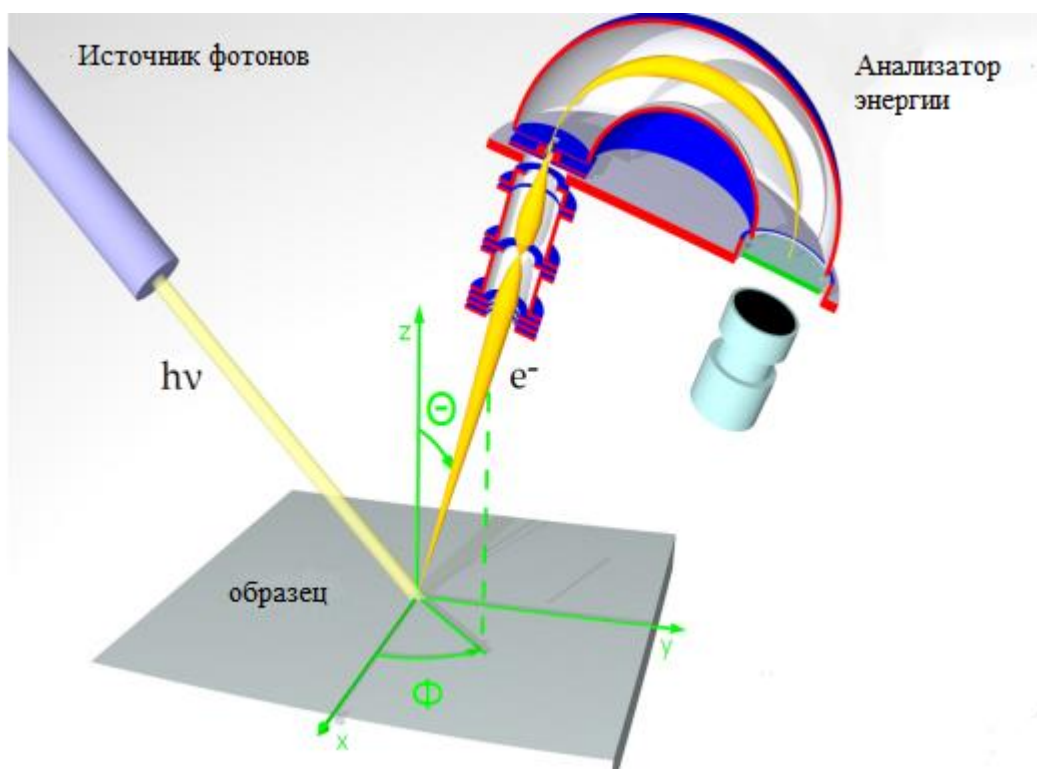


Рис.21 Схема установки для измерения методом фотоэлектронной спектроскопии.

Информация о кристаллической структуре была получена с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ). ДМЭ — метод исследования структуры поверхности твердых тел, основанный на анализе картин дифракции низкоэнергетических электронов с энергией 30-200 эВ, упруго рассеянных от исследуемой поверхности. Этот метод позволяет изучать монокристаллическую структуру поверхности образца и качественно оценить структурное совершенство поверхности — от хорошо упорядоченной поверхности наблюдается картина ДМЭ с четкими яркими рефlekсами и низким уровнем фона. Все измерения проводились при комнатной температуре.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для характеристики кристаллической структуры до и после адсорбции атомов кремния были получены картины ДМЭ (рис.22). В случае исходной поверхности Au/W(110) на картине дифракции видны шесть четких рефлексов, расположенных в форме правильного шестиугольника вокруг основного рефлекса (рис.22*a*). Такая картина соотносится со структурой поверхности $p(9\times9)$ и соответствует однодоменному золоту большой площади, осажденному на подложку вольфрама, и не содержит дополнительных рефлексов. На рис.22 (*b*) представлена картина дифракции после адсорбции атомов кремния на Au/W(110) и последующего прогрева. Поверхность системы Si/Au(1MC)/W(110) по-прежнему хорошо упорядочена, о чем свидетельствуют четкие основные рефлексы гексагона. При этом на поверхности формируется упорядоченная кристаллическая структура с элементами симметрии шестого порядка.

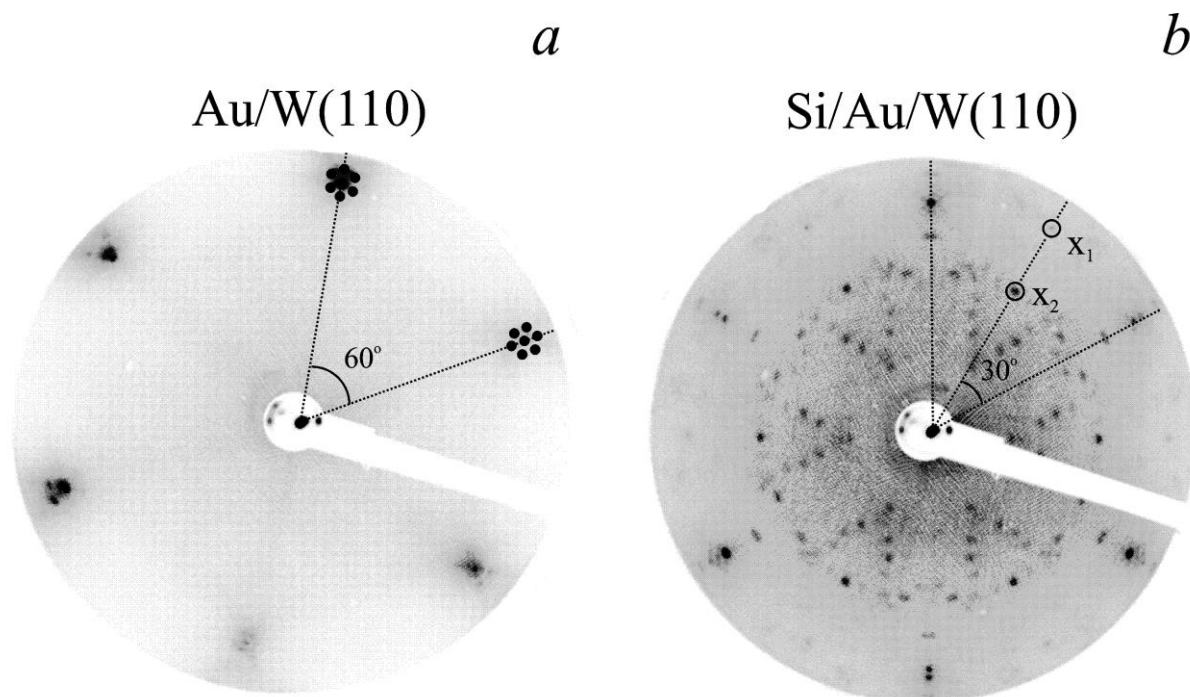


Рис.22 ДМЭ изображения (а) система Au/W(110) до напыления кремния, (b) Si/Au/W(110). Энергия первичных электронов $E_p = 65$ эВ.

Особое внимание в этой структуре привлекают слабовыраженные рефлексы (x_1 и x_2), повернутые на 30° относительно четких рефлексов. Рефлексы x_1 , расположенные в форме гексагона, находятся на том же расстоянии от центра, что и рефлексы системы Au/W. Можно предположить, что они демонстрируют связь атомов кремния с золотом. Рефлексы x_2 также расположены гексагонально, но расстояние от центра меньше, чем у рефлексов x_1 . Эти рефлексы характеризуют структуру свободных атомов кремния. Кроме того, между рефлексами x_2 можно выделить слабовыраженные двойные рефлексы. Подобная конфигурация рефлексов свидетельствует об образовании упорядоченных двумерных кремниевых структур на поверхности с большим числом разнонаправленных доменов, подобно структурам силицена на поверхности Ag(111) ((4×4) , $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$, $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$) [44].

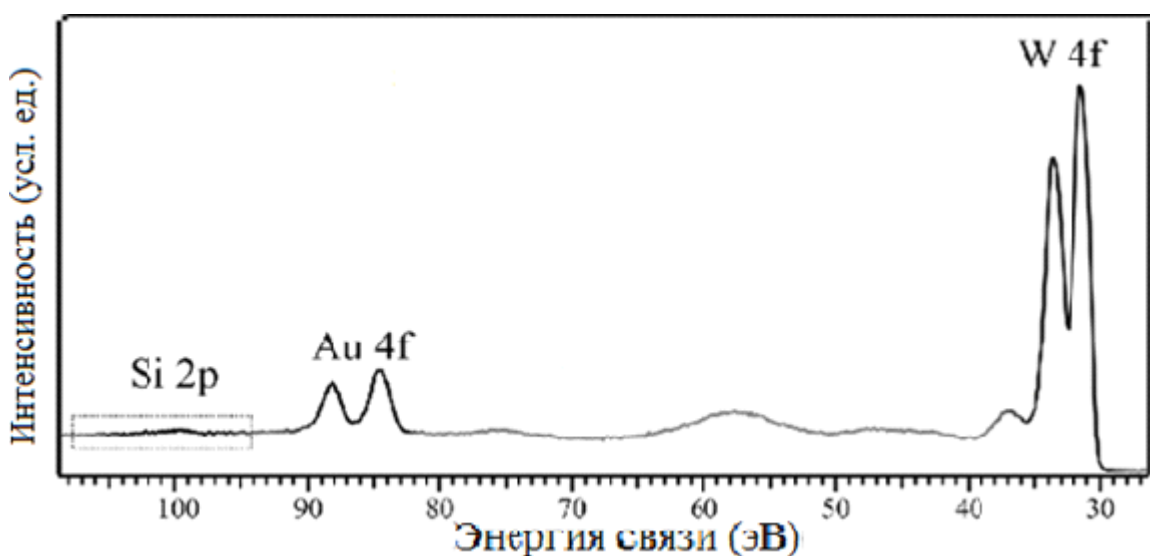


Рис.23 Обзорный спектр РФЭС.

Для характеристики элементного состава поверхности системы был получен обзорный спектр РФЭС и отдельно проанализирована линия Si 2p для системы Si/Au/W(110) (рис.23). В обзорном спектре четко выделяются линии Au4f, W4f и Si2p. Можно сделать вывод об отсутствии других примесей в исследуемом образце и о чистоте эксперимента. Интенсивности

пигов кремния и золота позволяют оценить толщину пленки золота. Такого рода оценка дает для толщины пленки величину 0.3 нм (~ 2.2 монослоев кремния), что согласуется с величиной, полученной при помощи кварцевых микровесов - 0.27 нм.

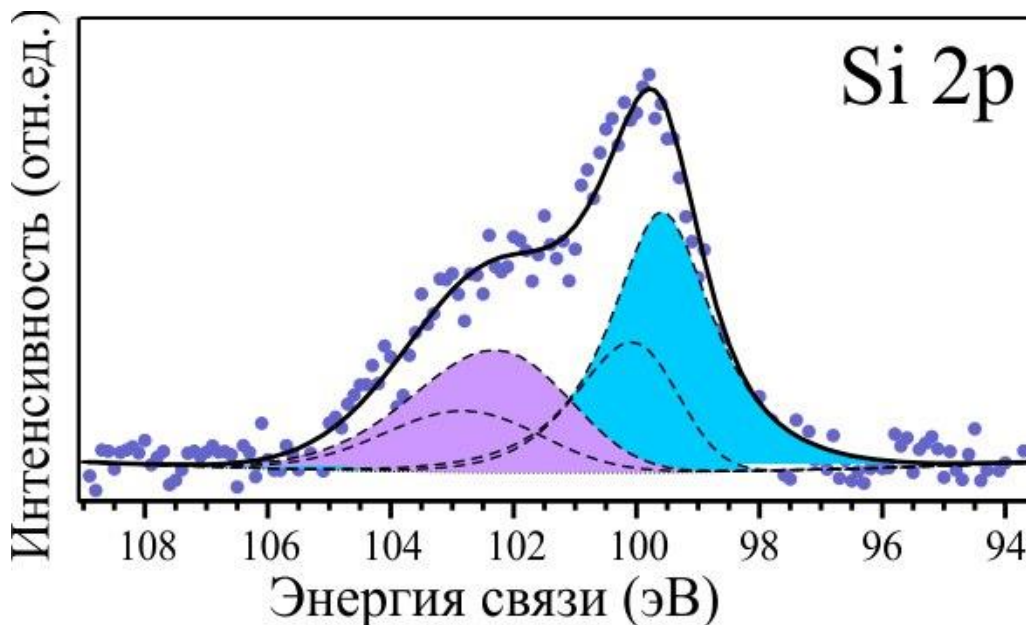


Рис.24 Фотоэмиссионный спектр в области Si2p

Уровень Si2p (рис.24) является спин-орбитальным дублетом с энергией связи $E_i \approx 100$ эВ и состоит из $2p^{3/2}$ и $2p^{1/2}$ подуровней с величиной спин-орбитального расщепления $\Delta E \approx 0.6$ эВ. В соответствии с заселенностью подуровней интенсивности составляющих спектра различаются приблизительно в два раза [45]. В структуре спектра Si2p можно выделить два спин-орбитальных дублета с одним и тем же расщеплением ($\Delta E \approx 0.5$ эВ) $2p^{3/2}$ и $2p^{1/2}$ -подуровней и отношением интенсивностей соответствующих им линий 1:2. Эти дублеты указывают на наличие двух групп атомов кремния. Основной пик, соответствующий уровню $2p^{3/2}$, располагается при энергии связи $E_b = 99,6$ эВ. Это соответствует энергии, которая имеет место в случае массивного кремния. Поэтому эту группу можно отнести к атомам кремния, связанным друг с другом ковалентными связями sp^3 . Максимум менее интенсивного дублета находится при $E_b = 102,3$ эВ, т.е. смещен относительно

основного на 2,7 эВ. Можно полагать, что этот дублет соответствует вкладу фотоэлектронов, возбужденных из атомов кремния, связанных с атомами подложки. Сдвиг в сторону увеличения энергии связи можно было ожидать, поскольку электроотрицательность золота $X_{\text{au}}=2,54$ больше, чем у кремния $X_{\text{si}}=1,9$. Такое соотношение должно приводить к смещению электронной плотности от кремния к атомам золота.

Обращает на себя внимание большая величина химического сдвига. Как показывают имеющиеся результаты по положению фотоэмиссионных пиков с этих уровней (рис.25), подобная величина химсдвига наблюдается в случае нитрида кремния, обладающего прочной химической связи, а также ряда более сложных соединений [46]. Она значительно превышает величину, наблюдаемую в случае карбидов. Так что маловероятно, что эта группа может быть связана с разрывами в пленке золота и образованием карбида вольфрама. Такой величины сдвига не наблюдалось и в случае адсорбции золота на поверхности кремния [47]. Максимальная величина смещения в этом случае не превышала 0,5 эВ. Остается предположить, что монослойная пленка обладает значительно более высокой реакционной способностью, чем массивное золото, что и приводит к образованию столь сильной химической связи с атомами кремния.

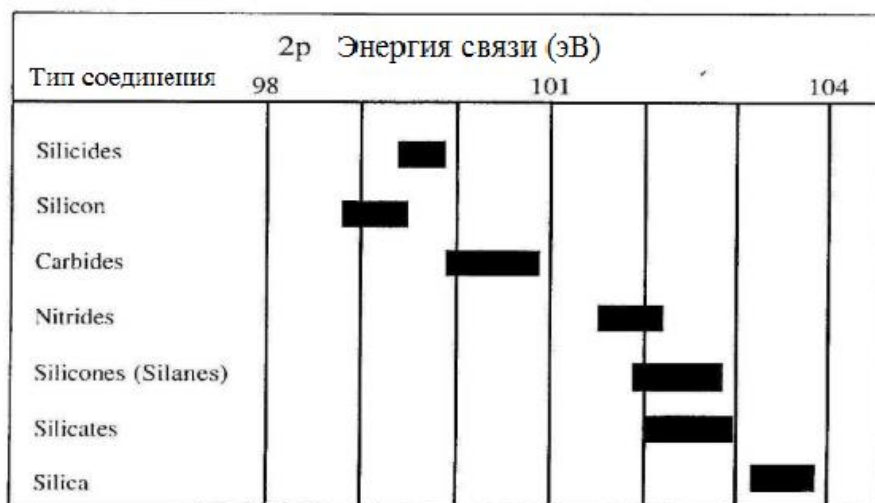


Рис.25 Энергия связи уровня Si 2p для некоторых соединений кремния [46].

Пики, относящиеся к второй группе имеют существенно бОльшую (приблизительно на 0,5 эВ) полуширину. Это не удивительно, поскольку при достаточно сложной атомной структуре пленки (9x9) окружение атомов золота должно различаться, что не может не сказаться на энергии взаимодействия с ними атомов кремния.

Наряду с основными уровням были проведены исследования электронной структуры валентной зоны при помощи ФЭСУР. Были получены дисперсии для трех высокосимметричных направлений ($\Gamma\bar{S}$, $\Gamma\bar{N}$, $\Gamma\bar{H}$) поверхностной зоны Брюллиэна для системы Au/W(110) до напыления слоя кремния (рис.26).

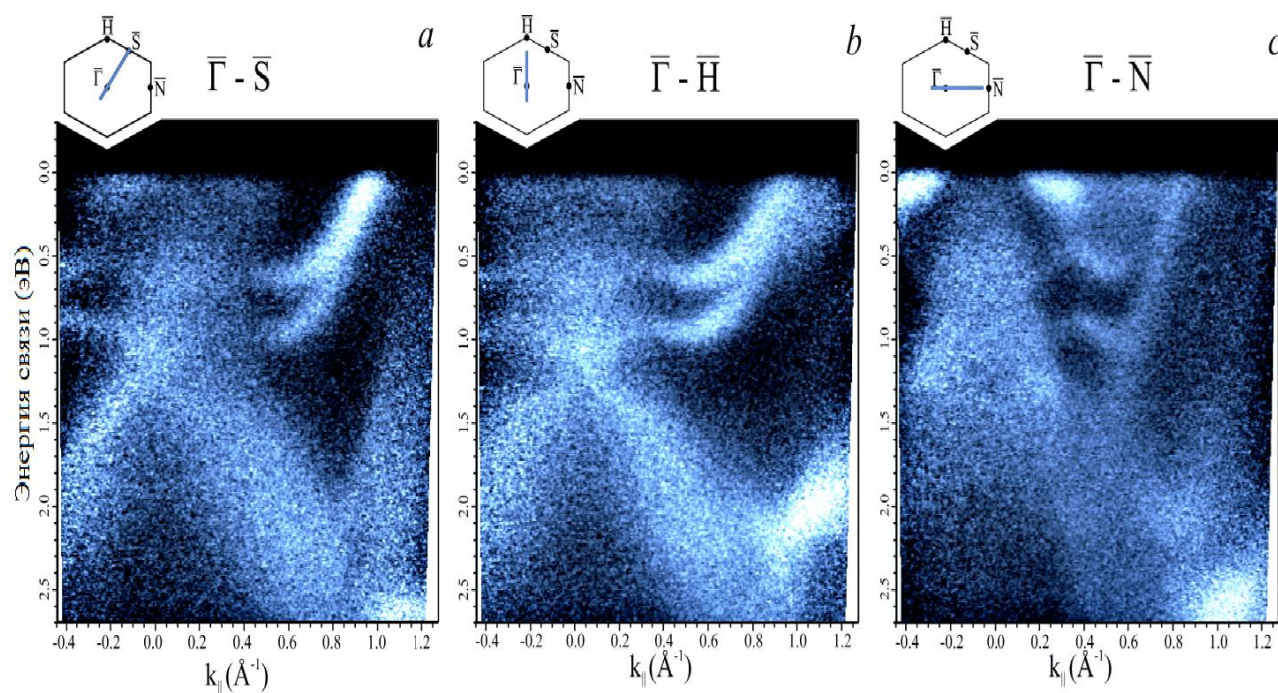


Рис.26 Дисперсии электронных состояний в случае системы Au/W(110) в трех направлениях поверхностной зоны Брюллиэна: а) $\Gamma\bar{S}$, б) $\Gamma\bar{N}$, в) $\Gamma\bar{H}$.

В валентной зоне сформировались характерные для системы Au/W(110) квантовые электронные состояния (КЭС) d-характера, имеющих в точке Γ энергии связи 3.1 и 3.8 эВ, а также КЭС s,p-характера, расположенных при 4.85 эВ [48]. Их наличие подтверждает, что в нашем случае была сформирована пленки золота толщиной в один монослой. В области 0-1 эВ

формируются интерфейсные состояния, находящиеся в запрещенной зоне вольфрама ($k_{\parallel} > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$). Формирование таких интерфейсных состояний характерно при покрытии монокристалла W(110) монослоем благородного металла [40,48]. Данные состояния свидетельствуют о высокой степени кристаллической упорядоченности, отсутствии поверхностных загрязнений подложки и напыляемого металла, а также определенной толщины напыленной пленки. В электронной структуре также отчетливо проявляются d -состояния вольфрама, имеющие в точке Γ энергии связи 0.5 и 1 эВ и увеличивающиеся по энергии с возрастанием k_{\parallel} .

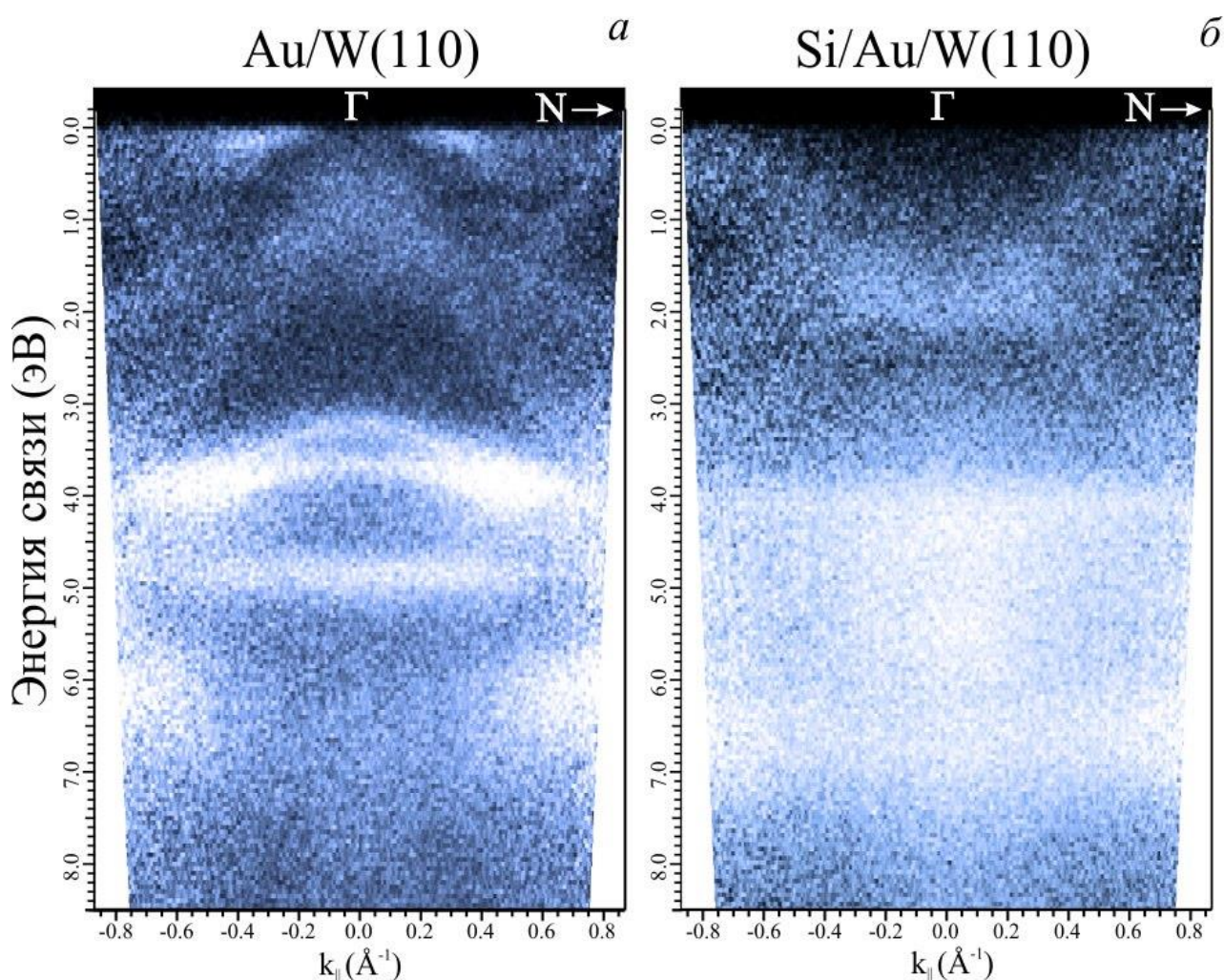


Рис.27 Дисперсии электронных состояний системы в направлении ΓN а) система Au/W до напыления кремния б) после напыления кремния.

Для двух направлений (ΓN , ΓH) были получены дисперсии. После напыления кремния картина дисперсии электронных состояний в направлении ΓN (рис.27) сильно изменяется. Отсутствуют четко выраженные ветви дисперсионных кривых. Это не удивительно ввиду сложной атомной структуры, возникающей после адсорбции кремния. Наличие большого количества областей с разной атомной структурой должно приводить к размытию зависимостей при использовании такого интегрального по площади метода, как ФЭС. Заметно уменьшается интенсивность состояний вольфрама в области 0.5-1.5 эВ и электронных состояний интерфейса Au-W в области 0-1.5 эВ. Полностью изменяется вид КЭС: в системе Si/Au/W(110) формируются плоские зоны с энергией связи 4.1 и 6.8 эВ.

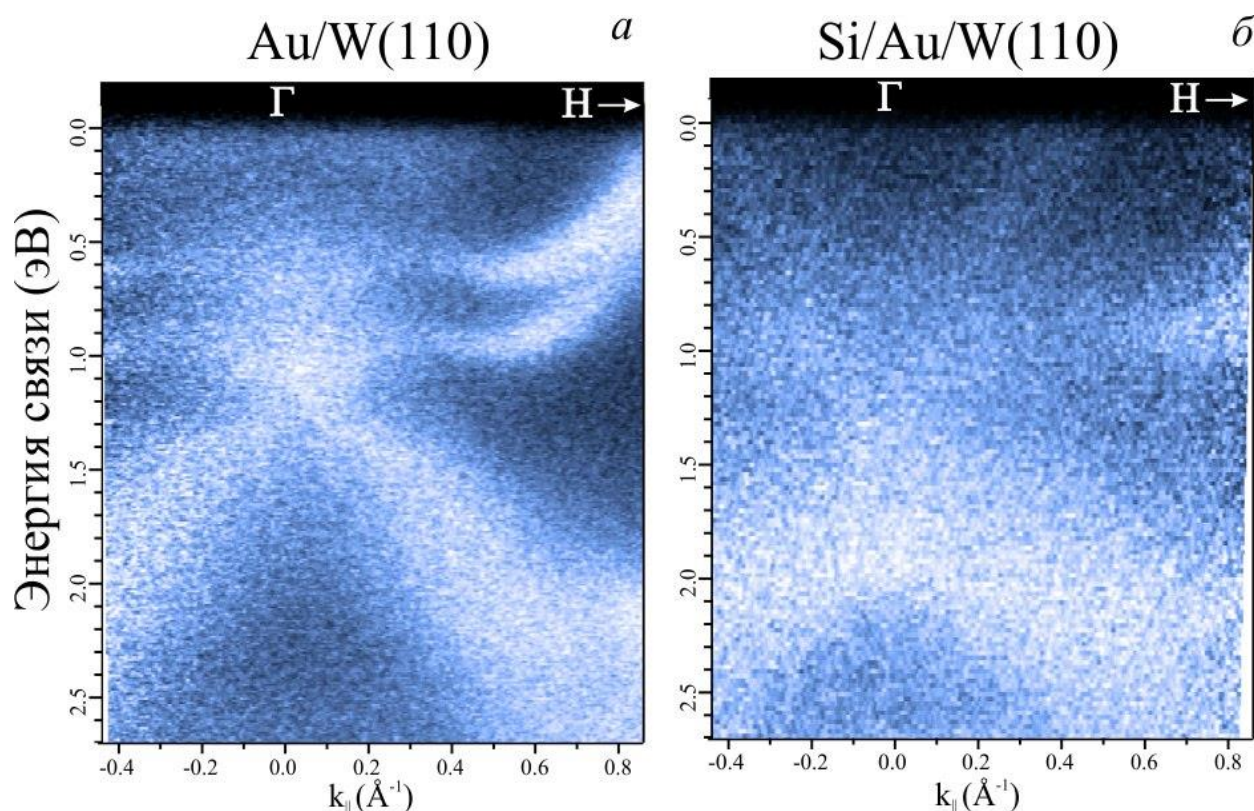


Рис.28 Электронная структура системы в направлении ΓN а) система Au/W до напыления кремния б) после напыления кремния.

Электронная структура системы в направлении ΓH поверхностной зоны Брюллиена до и после напыления кремния представлена на рис.28. Система Au/W(110) имеет характерную дисперсию электронных состояний: видны d -

состояния вольфрама и интерфейсные состояния данной системы, о чем уже было сказано выше.

Адсорбция атомов кремния приводит к формированию общего состояния с $5d$ -состоянием золота с энергией ~ 1.0 эВ, которое также локализовано в области запрещенной зоны исходной вольфрамовой подложки, т.е. при $k_{\parallel} > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$. В области точки Γ электронная структура схожа с электронной структурой вольфрама [42]. Прослеживается параболическое состояние с вершиной в точке Γ при энергии 0.7 эВ, ветви которого пересекают уровень Ферми на $k_{\parallel} \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$. При этом наблюдается формирование плоской зоны с энергией связи ~ 2.1 эВ.

Таким образом, адсорбция атомов кремния приводит к смешиванию электронных состояний с золотом в валентной зоне без формирования уникальных особенностей электронных состояний, в том числе характерных для силицена.

Метод ФЭСУР дает усредненные данные по всей поверхности и, анализируя их, можно сказать, что на системе Au/W(110) получить слой силицена с присущей ему уникальной структурой и свойствами не удалось. Однако ДМЭ поверхности показал упорядоченную структуру, что дает основания полагать, что на получившемся образце могут быть найдены отдельные участки силицена, которые при усреднении данных по всей поверхности просто не видны. Данная структура требует дальнейшего изучения и усовершенствования методов формирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью настоящей работы являлась попытка создания силицена на неисследуемой ранее подложке и анализ свойств получившегося адсорбированного слоя кремния для последующего использования в на других подложках. На основании проделанного эксперимента получены следующие выводы:

Во-первых, слой кремния, адсорбированного на поверхности системы Au(1MC)/W(110) после отжига при $T=230^{\circ}\text{C}$, обладает упорядоченной кристаллической структурой, о чем свидетельствует наличие четких рефлексов на картине ДМЭ.

Во-вторых, предположение о том, что монослой золота позволит избежать образования силицида, оказалось неверным. Исследования фотоэлектронной эмиссии с основного уровня Si 2p показали, что при адсорбции атомов Si часть из них связывается друг с другом ковалентными связями, а другая – вступает во взаимодействие с атомами золота.

В-третьих, наблюдается большая величина химсдвига ($\sim 2,7$ эВ), что может свидетельствовать о сильном увеличении реакционной способности у монослоя по сравнению с массивным золотом.

И, наконец, изучение электронной структуры валентной зоны системы Si/Au(1MC)/W(110) показало, что при использованном способе формирования системы происходит значительная трансформация электронной структуры. Имеет место размытие особенностей дисперсионных зависимостей, что можно объяснить наличием областей с разнообразной атомной структурой.

Суммируя вышесказанное, можно заключить, что использованная технология не позволила сформировать силицен, однако сделала возможным исследования свойств монослоя кремния на системе Au(1MC)/W(110). Изучение характера и структуры связей атомов кремния с подложкой важно

для дальнейшего использования в поиске метода синтеза силицена и использования его в современной нанoeлектронике.

Значительным выводом является обнаруженная повышенная реакционная способность монослойной пленки золота, откуда несомненный интерес представляет изучение реакционной способности монослойной пленки других несилицидобразующих металлов (например, Ag). Также стоит отметить, что полученные результаты относятся к системе, имеющей вполне конкретные размеры и важно проследить влияние толщин пленок на свойства систем.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю проф. Владимирову Георгию Георгиевичу (за проявленное терпение и помощь в написании дипломной работы). Также хотелось бы поблагодарить коллектив ресурсного центра СПбГУ “Физические методы исследования поверхности” за предоставленную возможность проведения экспериментов на самом современном оборудовании. Отдельную благодарность хотелось бы выразить Е.В. Жижину и Д.А. Пудикову за продуктивное обсуждение результатов и помощь в написании данной работы.

Список литературы:

1. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009).
2. M. Batzill. Surf. Sci. Rep. 67(3-4), 83 (2012).
3. O.V. Yazyev. Rep. Prog. Phys. 73, 056501 (2010).
4. E.V. Zhizhin, A. Varykhalov, A.G. Rybkin, A.A. Rybkina, D.A. Pudikov, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, I.I. Klimovskikh, G.G. Vladimirov, O. Rader, A.M. Shikin. Carbon 93, 984 (2015).
5. С.В. Морозов, К.С. Новоселов, А.К. Гейм. Успехи физических наук. Т.178. №7., 776-780 (2008).
6. A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonend, L.C. Lew Yan Voone, S. Vizzini, B. Aufrayg, H. Oughaddoub. Surf. Sci. Rep. 67, 1 (2012).
7. X. Yang, J. Ni. Phys. Rev. B 72, 195426 (2005).
8. H. Oughaddou, H. Enriquez, M. R. Tchalala, H. Yildirim , A. J. Mayne , A. Bendounan , G. Dujardin , M. Ait Ali, A. Kara. Progress in Surface Science 90, 46–83 (2015).
9. M. I. Katsnelson. New York: Cambridge University Press, (2012).
10. S. Schwarz, and others. Nano Lett. 7003–7008 (2014).
11. А. М. Шикин, Формирование, электронная структура и свойства низкоразмерных структур на основе металлов, 2011.
12. S. Chowdhury, J. Debbarayan, Rep Prog Phys 79 (12), 126501 (2016).
13. K. Takeda, K. Shiraishi. Phys. Rev. B 50, 14916 (1994).
14. E. Durgun, S. Tongay, S. Ciraci. Phys. Rev. B 72, 075420 (2005)
15. S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, S. Ciraci. Phys. Rev. Lett. 102, 236804 (2009).
16. M. Xu, T. Liang, M. Shi, and H. Chen. Chem. Rev. 113, 3766–3798 (2013)
17. C. C. Liu, W. X. Feng, Y. G. Yao. Phys. Rev. Lett. 107, 076802 (2011).
18. Y. Ding, J. Ni. Appl. Phys. Lett. 95, 083115 (2009).

19. A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, Y. Yamada-Takamura. *Phys. Rev. Lett.* 108, 245501 (2012).
20. B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet, G. L. Lay. *Appl. Phys. Lett.* 96, 183102 (2016).
21. L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W.A. Hofer, H. Gao. *Nano Lett.* 13 (2), 685 (2013).
22. M. Švec, P. Hapala, M. Ondráček, P. Merino, M. Blanco-Rey, P. Mutombo, M. Vondráček, Y. Polyak, V. Cháb, J. A. Martín Gago, P. Jelínek. *Phys. Rev. B* 89, 201412(R) (2014).
23. P. Pflugradt, L. Matthes and F. Bechstedt. *New J. Phys.* 16, 075004 (2014).
24. C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics* 8 (2005).
25. G.W. Rubloff. *Surf. Sci.* 132, 268–314 (1983).
26. T. P. Kaloni, Y.C. Cheng, U. Schwingenschlögl. *J. Appl. Phys.* 113, 104305 (2013).
27. C. Leandri, H. Saifi, O. Guillermet, B. Aufray, *App. Surf. Sci.* 177, 303 (2001).
28. C. Léandri, H. Oughaddou, B. Aufray, J.M. Gay, G. Le Lay, A. Ranguis, Y. Garreau. *Surf. Sci.* 601, 262 (2007).
29. C. Léandri, G. Le Lay, B. Aufray, C. Girardeaux, J. Avila, M.E. Davila, M.C. Asensio, C. Ottaviani, A. Cricenti. *Surf. Sci.* 574, L9 (2005).
30. H. Enriquez, A. Kara, A.J. Mayne, G. Dujardin, H. Jamgotchian, B. Aufray, H. Oughaddou. *J. Phys: Conf. Ser.* 491, 012004 (2014).
31. U. Diebold, L. Zhang, J.F. Anderson, P. Mrozek. *J. Vac. Sci. Technol., A* 14, 1679–1683 (1996).
32. M.S. Nashner, J.C. Bondos, M.J. Hostetler, A.A. Gewirth, R.G. Nuzzo. *J. Phys. Chem. B* 102, 6202– 6211 (1998).
33. M. Švec, P. Hapala, M. Ondráček, P. Merino, M. Blanco-Rey, P. Mutombo, M. Vondráček, Y. Polyak, V. Cháb, J.A. Martín Gago, P. Jelínek. *Phys. Rev.*

- B 89, 201412 (2014) .
34. M.R. Tchalala, H. Enriquez, A.J. Mayne, A. Kara, S. Roth, M.G. Silly, A. Bendounan, F. Sirotti, Th. Greber, B. Aufray, G. Dujardin, M. Ait Ali. Appl. Phys. Lett. 102, 083107 (2013).
 35. H. Enriquez, A.J. Mayne, A. Kara, S. Vizzini, S. Roth, B. Lalmi, A.P. Seitsonen, B. Aufray, Th. Greber, R. Belkhou, G. Dujardin, H. Oughaddou. Appl. Phys. Lett. 101, 021605 (2012).
 36. A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, Y. Yamada-Takamura. Phys. Rev. Lett. 108, 245501 (2012).
 37. X.B. Lu, X. Zhang, R. Huang, H.B. Lu, Z.H. Chen, W.F. Xiang, M. He, B.L. Cheng, H.W. Zhou, X.P. Wang, C.Z. Wang, B.Y. Nguyen. Appl. Phys. Lett. 84, 2620–2622 (2004).
 38. H. Mortada, D. Dentel, M. Derivaz, J.-L. Bischoff, E. Denys, R. Moubah, C. Ulhaq-Bouillet, J. Werckmann. J. Crystal Growth 323, 247–249 (2011).
 39. C. Ben Azzouz, A. Akremi, M. Derivaz, J.-L. Bischoff, M. Zanouni, D. Dentel. J. Phys: Conf. Ser. 491, 012009 (2014).
 40. A.M. Shikin, A. Varykhalov, G.V. Prudnikova, D. Usachov, V.K. Adamchuk, Y. Yamada, J.D. Riley, O. Rader. Phys. Rev. Lett. 100, 057601 (2008).
 41. A.M. Shikin, O. Rader, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, W. Gudat. Phys. Rev. B 65, 075403 (2002).
 42. A.M. Shikin, A.A. Rybkina, M.V. Rusinova, I.I. Klimovskikh, A.G. Rybkin, E.V. Zhizhin, E. V. Chulkov, E.E. Krasovskii. New J. Phys. 15, 125014 (2013).
 43. Техническое описание научно-исследовательской платформы «Нанолаб».
 44. P.M. Sheverdyayeva, S.K. Mahatha, P. Moras, L. Petaccia, G. Fratesi, G. Onida, C. Carbone. ACS Nano 11, 975 (2017).
 45. М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин. Журнал технической физики 74, 10

- (2004).
46. F. John, F. Moulder William, E. Stickle Peter, D. Sobol Kenneth. *Bombe Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*.
 47. S. L. Molodtsov, C. Laubschat, G. Kaindl, A. M. Shikin, V. K. Adamchuk *Phys. Rev. B* 44, 16 (1991).
 48. A.M. Shikin, A.A. Rybkina, A.S. Korshunov, Yu.B. Kudasov, N.V. Frolova, A.G. Rybkin, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, O. Rader. *New J. Phys.* 15, 095005 (2013).